

Helsinki 3.6.2003

10 / 509854
PCT/FI03 / 00257

30 SEP 2004

REC'D 23 JUN 2003

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Kemira Pigments Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

20020624

Tekemispäivä
Filing date

02.04.2002

Kansainvälinen luokka
International class

B01J

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Titaanidioksidia sisältävä fotokatalyytti, sen valmistusmenetelmä sekä sen käyttö"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Marketta Tehikoski
Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu. 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

Titaanidioksidia sisältävä fotokatalyytti, sen valmistusmenetelmä sekä sen käyttö

- 5 Keksintö kohdistuu menetelmään titaanidioksidia sisältävän fotokatalyytin valmistamiseksi, fotokatalyyttiin, joka on valmistettavissa ko. menetelmällä, sekä saatavan fotokatalyytin käyttöön.

10 Titaanidioksidia, jonka tuotannosta valtaosa käytetään pigmentiksi, valmistetaan ns. sulfaattimenetelmällä, jossa ilmeniittirikaste reagoitetaan rikkihapon kanssa korkeassa lämpötilassa ja saadusta liuoksesta erotetaan rauta saostamalla se ferrosulfaattina. Jäljelle jäänyt hapan titaanioksisulfaattiliuos konsentroidaan ja kuumennetaan kiehumislämpötilaansa, jossa titaani saostuu metatitaanihappona. Sakka erotetaan ja muutetaan titaanidioksidiksi kalsinoinnilla noin 900°C:n lämpötilassa.

15 Vaihtoehtoisen titaanidioksidin valmistusmenetelmän mukaan titaanisulaliuos neutraloidaan huoneenlämpötilassa lisäämällä siihen alkali- tai ammoniumhydroksidia, jolloin titaani saostuu ortotitaanihappona. Julkaisussa DE 3439217 on kuvattu osittainen neutralointi, jossa pieni osa konsentroidusta titaanisulfaattiliuoksesta yhdistetään ensin alkaliin 85 – 90°C:ssa ja tämä osaliuos lisätään sitten lämpötilassa 85°C olevaan titaanisulfaattiliuokseen, joka sen jälkeen kuumennetaan kiehumispisteeseen, jolloin titaani saostuu.

20 Pigmenttien valmistukseen kuuluvaa titaanidioksidihydraattien saostusta eri olosuhteissa on selvitetty julkaisussa Jalava et al., Ind.Eng.Chem.Res. 2000, 39, sivut 349-361. Sulfaattimenetelmän mukaisen saostuksen ja titaanikloridiliuoksesta suoritettun emässaostuksen lisäksi kirjoittajat tutkivat saostumista lämpötiloissa 70°C ja 90°C käyttäen materiaalinaan titanyylisulfaattia valmistettua vesiliuosta. Tuloksena oli joko meta- tai ortotitaanihappoa, jotka syntyivät liuoksessa alun alkaen olleiden primäärihiukkasten tarttuessa toisiinsa aggregaateiksi, jotka sitten yhtyivät suuremmiksi partikkeleiksi. Lämpötilan nousun ja liuoksen matalan konsentraation havaittiin suosivan ortotitaanihapon syntyä. Saostuminen oli kuitenkin hidasta ja saannot alhaisia ionimuotoisen titaanin ainoastaan viiveellä tapahtuneen saostumisen johdosta.

Pigmenttikäytön ohella on tutkittu laajasti titaanidioksidin soveltuvuutta fotokatalyytiksi. Näkyvän valon alueella toimivan fotokatalyytin kehittäminen on ollut ke-

mistien tavoitteena jo usean vuoden ajan. On pyritty aurinkoenergialla toimivaan TiO_2 -katalyyttiin, joka hapettaisi vesi- tai ilmasaasteita. Tavallisesti anaataasimuotoinen titaanidioksidi absorboi auringonsäteilyä alle 390 nm:n aallonpituuksilla, jolloin elektronin viritystila auttaa happi tai hydroksidiradikaalien muodostumisessa.

- 5 Radikaalit puolestaan hajottavat mm. aldehydejä, Nox kaasuja sekä orgaanisia liuotimia. Titaanidioksidin etuja katalyyttikäytössä ovat kemiallinen inerttiys ja myrkyttömyys, mutta vaikeutena on se, että titaanidioksidin kummallakin kidemuodolla, anataasilla ja rutiililla, elektronin eri viritystilojen välinen energiaero (band gap) on noin 3 eV, jota vastaava fotonin on näkyvän valon ulkopuolella UV-alueella. Tämän
- 10 johdosta titaanidioksidia on pyritty muuntamaan siten, että se toimisi myös näkyvän valon alueella aallonpituuksilla yli 400 nm.

- Fotokatalyytiksi tarkoitettu titaanidioksidi on tähän asti useimmiten valmistettu titaanitetrakloridista joko kaasufaasissa tai liuoksesta emäksellä saostaen. Saostus ortotitaanihappona tuottaa lopulliseen kalsinoituun titaanidioksidiin laajan ominais-
- 15 pinnan, joka on edullinen katalyytin aktiivisuuden kannalta. Katalyytin modifiointi näkyvän valon alueella toimivaksi on puolestaan pyritty aikaansaamaan erilaisten li-säaineiden avulla. Katalyyttiä on esim. doupattu eri metalleilla, kuten esim. raudalla, kromilla tai koboltilla, jotka on impregnoitu titaanidioksidihydraattisakkaan ennen sen kalsinointia. Asahi et al., SCIENCE 293 (2001), sivut 269-271 ovat sputte-
- 20 rointitekniikalla doupanneet TiO_2 :a tyypellä ja testanneet syntynyttä tuotetta hajottamalla kaasumaista asetaldehydiä. Julkaisussa EP 1 138 634 A1 näkyvän valon fotokatalyyttistä aktiivisuutta on haettu ammoniakkikaasua käyttäen. Julkaisun mukaan titaanihydroksidin kalsinointi ilmassa ilman ammoniakkikäsittelyä antaa huonon näkyvän valon aktiivisuuden. Muggli et al., Applied Catalysis B: Environmental 32,
- 25 2001, sivut 181-194, onnistuivat kasvattamaan titaanidioksidifotokatalyytin ominaispintaa ja sen aktiivisuutta tietyissä olosuhteissa lisäämällä siihen ennen kalsinointia sulfaatti-ioneja.

- Julkaisussa EP 1 174 392 on kuvattu fotokatalyyttisen titaanidioksidin valmistus lähtien titaanioksisulfaattiliuoksesta, joka on ensin haihdutettu kiinteäksi titaanioksisulfaatiksi. Tämä on sitten reagoitettu ammoniakin kanssa, ja lopuksi on suoritettu kalsinointi. Saadusta titaanidioksidista erottui korkeassa lämpötilassa kaasua, joka on oletettu typeksi ja rikkidioksidiksi.
- 30

- Muita tunnettuja tapoja säädellä titaanidioksidifotokatalyytin ominaispintaa ja muita ominaisuuksia ovat titaanihydraatin saostus- ja kalsinointilämpötilojen ym. valmistusolosuhteiden säätely. Titaanidioksidin fotoaktiivisuutta on myös pyritty kasvatta-
- 35

maan pelkistämällä osa titaanista kolmen arvoiseksi. Ongelmana tässä on kuitenkin kolmenarvoisen titaatin epästabiilius, pyrkimys hapettua takaisin neljän arvoiseksi.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on muodostaa uusi titaanidioksidifotokatalyytin valmistusmenetelmä, joka poistaa mainittuja aikaisemman tekniikan ongelmia tuottaen katalyytin, jolla on lisääntynyt aktiivisuus näkyvän valon alueella. Keksinnön mukaiselle titaanidioksidin valmistukselle on tunnusomaista se, että happamasta titaanioksisulfaattia sisältävästä liuoksesta, jonka lämpötila on liuoksen kiehumispisteen alapuolella, saostetaan kideytimiä lisäämällä rikkipitoinen titaanidioksidihydraattisaostuma, joka erotetaan ja jolle sen jälkeen suoritetaan lämpökäsittely kiteisen rikkipitoinen tuotteen saamiseksi.

Keksinnön mukaisen menetelmän lähtöaineeksi soveltuu ilmeniitin rikkihappoliuotuksesta saatava hapan titaanioksisulfaattiliuos, josta rauta on ainakin pääosin poistettu. Keksintö on siten toteutettavissa yksinkertaisesti seuraamalla sinänsä tunnettua teollista sulfaattiprosessia, paitsi, että saostuslämpötila on sulfaattiprosessissa käytettyä alhaisempi, liuoksen kiehumispisteen alapuolella. Menetelmän saostusvaiheen saanto on hyvin korkea ja sakan erotus nestefaasista on helppoa. Kalsinointi on suoritettavissa ilmassa suhteellisen matalassa lämpötilassa tarvitsematta tunnetussa tekniikassa vaadittua ammoniakkikäsittelyä. Kalsinoitu lopputuote on stabiili, ja sillä on havaittu olevan erinomainen fotokatalyyttinen vaikutus näkyvän valon aallonpituuksilla eri reaktioissa. Tuotteelle on mitattu aikaisempia titaanidioksidifotokatalyyttejä korkeampia aktiivisuuksia asetaldehydinin hajotuksessa ja $(\text{SCN})_2^-$ -anioniradikaalin muodostuksessa, joita reaktioita on käytetty keksinnön alustavassa testauksessa.

Tuotteeseen keksinnön mukaisesti saatava rikki perustuu sulfaattiliuoksesta happamissa olosuhteissa suoritettuun saostukseen. Havaittu katalyytin korkea aktiivisuus voi rikin läsnäolon ohella liittyä titaatin saostumiseen ortotitaanihappona. Sakan on havaittu liukenevan 43 % rikkihapoon 60°C :n lämpötilassa 22 % TiO_2 -liuokseksi. Ortotitaanihappo tuottaa tuotteeseen suuren ominaispinnan, joka on otollinen fotokatalyyttisiä ajatellen. Korostettakoon kuitenkin, ettei näitä olettamuksia ole tarkoitettu millään tavalla rajoittamaan keksintöä.

Kun saostuminen keksinnön mukaisessa menetelmässä käynnistetään liuokseen siemeniksi lisättävillä kideytimillä, ei liuoksen pH:n muuttaminen saostusvaiheessa ole tarpeellista. Toisin sanoen menetelmässä tullaan toimeen ilman emäslisäystä, mikä on oleellinen ero aikaisempiin fotokatalyyttisen titaanidioksidin saostusmenetelmiin.

Lämpötilaväli, jolla saostus keksinnön mukaan on edullista suorittaa on 70-100°C. Kokeiden perusteella aktiivisin katalyytti oli saostettu lämpötilassa 80°C. Kun saostuslämpötila tästä kasvaa, alkaa katalyytin aktiivisuus tulosten mukaan laskea.

- 5 Saostuksen siemeninä käytettävät kideytimet, joiden koko voi olla muutamia nanometrejä, ovat edullisimmin anataasia. Anataasilla siemennettäessä myös lopullinen kalsinoitu titaanidioksidi on anataasimuotoista, joka on katalyyttinä rutiilia tehokkaampaa.

- 10 Hydraattisaostuman kalsinointi suoritetaan edullisimmin lämpötilavälillä 200-500°C. Tämän kalsinointilämpötilavälin ala- ja yläpuolella saadun katalyytin aktiivisuus havaintojen mukaan heikkenee.

Keksinnön mukaisesti valmistetun titaanidioksidifotokatalyytin aktiivisuus saattaa parantua sopivan douppausaineen lisäämisestä. Tulosten mukaan kolmenarvoisen kromin sulfaatilla on katalyyttiä tehostava vaikutus, joka vielä tuntuvasti voimistui, kun katalyyttiin lisättiin ferrosulfaattia.

- 15 Keksinnön mukainen titaanidioksidia sisältävä fotokatalyytti on tunnettu siitä, että kiteisen partikkelimuotoisen tuotteen ominaispinta on 100-250 m²/g ja että tuotteessa on rikkiä 1-5 %. Titaanidioksidi on edullisimmin anataasimuotoista. Keksinnön mukainen fotokatalyytti on valmistettavissa edellä olevan menetelmäkuvauksen mukaisesti.

- 20 Keksinnön mukainen edellä kuvatun tai edellä selostetulla menetelmällä valmistetun titaanidioksidin käyttö käsittää yleisesti orgaanisten yhdisteiden tai mikro-organismien hajotuksen fotokatalysoinnin näkyvän valon alueella olevilla aallonpituuksilla. Katalyyttiä voidaan keksinnön mukaan käyttää sideainekseen sekoitettuna hunajakennokatalyyttirakenteessa sekä pinnoitusseoksissa eri tarkoituksiin, kuten
- 25 itsepuhdistuviin pintoihin, automaaleihin, lasin, valaisimien ja varjostimien pintoihin sekä hikoilunestopinnoitteisiin (anti-fogging).

Keksintöä valaistaan seuraavassa yksityiskohtaisemmin fotokatalyytin valmistusta kuvaavilla suoritusesimerkeillä sekä näillä katalyyteillä saaduilla tuloksilla.

Esimerkki 1.

- 30 Ilmeniittirikasteen ja rikkihapon annettiin reagoida keskenään korkeassa lämpötilassa. Tämän jälkeen muodostuneet metallisulfaatit liuotettiin laimeaan rikkihappoon.

Liukenematon jäännös suodatettiin erilleen. Liuoksen ferrirauta pelkistettiin ferromuotoon ja osa raudasta kiteytettiin pois ferrosulfaattina liuosta jäädyttämällä.

- 5 Näin muodostuneen liuoksen pääkomponentteja olivat 60°C:ssa mitattuna 18 % rikkihappoa, 9,5 % titaanidioksidia ja 3,6 % rautaa (Fe^{2+}). 9800 g tätä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 70°C:n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3 % ja titaanihydraattisakkaa saostettiin erilleen 20,5 tunnin aikana. Tällöin saostussaalis oli 93,8 %.

- 10 Sakka suodatettiin ja pestiin vedellä (2 dm² vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 4 tuntia.

Näytteen ominaispinta oli 187 m²/g.

Esimerkki 2.

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, mutta titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 400°C:n lämpötilassa 4 tuntia.

- 15 Esimerkki 3.

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, mutta titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 500°C:n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 4.

- 20 Meneteltiin kuten esimerkissä 1, mutta titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 600°C:n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 5.

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, mutta titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 200°C:n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 6.

- 25 9800g esimerkissä 1 käytettyä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 80°C:n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3 % ja titaanihydraattisakkaa saostettiin erilleen 5 tunnin aikana. Tällöin saostussaalis oli 93,2 %.

Sakka pestiin vedellä (2 dm^3 vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C :n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 7.

- 5 Esimerkissä 1 saostettu, suodatettu ja pesty massa liuotettiin väkevään rikkihappoon, ja liuokseen lisättiin vettä siten, että sen rikkihappopitoisuus oli $31,7 \%$ 60°C :ssa mitattuna ja titaanidioksidikonsentraatio 139 g/dm^3 . 1225 g tätä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 70°C :n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3% ja titaanihydraattisakka saostettiin erilleen 20 tunnin aikana. Tällöin saostussaa-
10 lis oli $96,7 \%$.

Sakka pestiin vedellä (2 dm^3 vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C :n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 8.

- 15 7022 g esimerkissä 1 käytettyä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 90°C :n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3% ja titaanihydraattisakka saostettiin erilleen 3 tunnin aikana. Tällöin saostussaa-
lis oli $93,1 \%$.

Sakka pestiin vedellä (6 dm^3 vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C :n lämpötilassa 4 tuntia.

- 20 Esimerkki 9.

7015 g esimerkissä 1 käytettyä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 100°C :n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3% ja titaanihydraattisakka saostettiin erilleen 2 tunnin aikana. Tällöin saostussaa-
lis oli $94,5 \%$.

- 25 Sakka pestiin vedellä (6 dm^3 vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C :n lämpötilassa 4 tuntia.

Esimerkki 10.

Ilmeniittirikasteen ja rikkihapon annettiin reagoida keskenään korkeassa lämpötilassa. Tämän jälkeen muodostuneet metallisulfaatit liuotettiin laimeaan rikkihappoon.

Liukenematon jäännös suodatettiin erilleen. Liuoksen ferroraudasta osa kiteytettiin pois.

- 5 Saadun liuoksen pääkomponentteja olivat 60°C:ssa mitattuna 21,3 % rikkihappoa, 8,6 % titaanidioksidia ja 2,5 % rautaa. 9495g tätä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 70°C:n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin. Liuokseen lisättiin saostumisen käynnistämiseksi anataasimuotoisia ytimiä 3 % ja titaanihydraattisakka saostettiin erilleen 20,5 tunnin aikana. Tällöin saostusaaalis oli 93,8 %.

Sakka suodatettiin ja pestiin vedellä (6 dm³ vettä / 212g TiO₂ kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 2 tuntia.

10 Esimerkki 11.

100 g:an esimerkin 10 mukaisesti saatua suodatettua ja pestyä titaanidioksidihydraattimassaa sekoitettiin 11,3 ml Cr₂(SO₄)₃-liuosta. Seoksen kromisulfaattikonsentraatio oli 10,4 g/l.

Seosta kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 2 tuntia.

15 Esimerkki 12.

100 g:an esimerkin 10 mukaisesti saatua suodatettua ja pestyä titaanidioksidihydraattimassaa sekoitettiin 5 ml VCl₃-liuosta, jonka pitoisuus oli 118 g/l.

Seosta kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 2 tuntia.

Esimerkki 13.

- 20 100 g:an esimerkin 10 mukaisesti saatua suodatettua ja pestyä titaanidioksidihydraattimassaa sekoitettiin 0,25 ml NbCl₅-liuosta, jonka pitoisuus oli 40 g/l.

Seosta kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 2 tuntia.

Esimerkki 14.

- 25 100 g:an esimerkin 1 mukaisesti saatua suodatettua ja pestyä titaanidioksidihydraattimassaa sekoitettiin 11,3 ml Cr₂(SO₄)₃-liuosta. Seoksen kromisulfaattikonsentraatio oli 10,4 g/l.

Seosta kalsinoitiin 300 °C:n lämpötilassa 2 tuntia.

Esimerkki 15.

100 g:an esimerkin 1 mukaisesti saatua suodatettua ja pestyä titaanioksidihydraattimassaa sekoitettiin 11,3 ml $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuosta. Tähän lisättiin vielä ferrosulfaattia niin, että titaanidioksidin Cr-pitoisuudeksi tuli 0,16 % ja Fe-pitoisuudeksi 1,5 %.

- 5 Seosta kalsinoitiin 300 °C:n lämpötilassa 2 tuntia.

Esimerkki 16. (vertailu)

- 10 Esimerkissä 7 käytettyä väkevöityä liuosta laimennettiin vedellä siten, että sen rikkihappopitoisuus oli 20,1 % ja titaanidioksidikonsentraatio 129 g/l. 100 ml:an 20 % ammoniakkiliuosta lisättiin tätä titaanisulfaattiliuosta tiputussuppilosta 100 ml alhaisessa lämpötilassa, jolloin titaanihydraatti saostui. Lisäyksen lopussa pH oli 8,7. Seosta keitettiin 1 tunti 70°C:ssa.

Sakka pestiin vedellä ja sitä kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 2 tuntia.

Esimerkki 17. (vertailu)

- 15 Lähtöaineena käytettiin titaanidioksidikloridiliuosta (TiOCl_2), jota laimennettiin vedellä siten, että liuos sisälsi 40 g/dm³ TiO_2 ja 80 g/dm³ HCl. 0,594 dm³ tätä liuosta laitettiin saostuspullossa vesihauteeseen 70°C:n lämpötilaan, jossa sitä sekoitettiin, jolloin titaanihydraatti saostui.

Sakka pestiin vedellä (2 dm³ vettä / 350 g TiO_2 kohden). Titaanihydraattisakkaa kalsinoitiin 300°C:n lämpötilassa 3 tuntia.

- 20 Esimerkki 18. (vertailu)

Vertailuaineena käytettiin enimmäkseen anataasityypistä (n. 30 % rutiilia) kaupallista tuotetta Degussa P25. Näytteen ominaispinta oli n. 50 m²/g.

Esimerkki 19.

- 25 Fotokatalyyttidispersio valmistettiin sekoittamalla 240 g esimerkin 1 tuotetta, 38 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 180 g vettä, 18 g tuotetta Disperbyk 190 (Byk-Chemie) ja 6 g tuotetta Foamaster VL (Henkel-Nopco). Vesi, Byk 190 ja Foamaster punnittiin ensin dekantterilasiin. Sen jälkeen esimerkin 1 tuotetta ja BaCl_2 :a lisättiin vähitellen dissolversekotuksen (5 min) aikana. Lopuksi seosta dispergoitiin helmimyllä 20 min.

FOTOAKTIIVISUUSMITTAUKSET

1. Asetaldehydin hapetus

- Esimerkkien 1-18 mukaisten titaanidioksidien fotoaktiivisuutta näkyvän valon alueella mitattiin käyttämällä niitä fotokatalyyttinä asetaldehydin hapetuksessa 0,5 litran reaktorissa. Kahdessa mittaussarjassa valolähteenä oli 150 W:n xenon-lamppu, jonka UV-valo suodatettiin pois 400 nm:n ja 420 nm:n valonsuodattimilla. Asetaldehydin konsentraatio mitattiin kaasukromatografilla, jossa oli FID detektori (Hewlett Packard 5890). Asetaldehydin hajoamisnopeus systeemissä 2 tunnin aikana laskettiin: piikin pinta-alan väheneminen/120 min. Kulmakerroin määritettiin lineaarisen regression avulla. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

	Rikki-pitoisuus/%	Ominais-pinta m ² /g	Fotoaktiivisuus Filteri 400 nm Pinta-ala /min	Fotoaktiivisuus Filteri 420 nm Pinta-ala/min
Esimerkki 1	2,6	187	1530	540
Esimerkki 2	2,5	126	1800	440
Esimerkki 3	2,4	95	1340	410
Esimerkki 4	1,3	54	244	
Esimerkki 5	3,0	244	1540	280
Esimerkki 6	3,2	165	2500	600
Esimerkki 7	2,9	212	1470	380
Esimerkki 8	1,7	166	2460	406
Esimerkki 9	1,8	179	940	
Esimerkki 10	3,9	103	1360	814
Esimerkki 11	4,2	172	1800	1600
Esimerkki 12	3,9	215	200	
Esimerkki 13	3,9	223	400	
Esimerkki 14	3,9	172	1840	1470
Esimerkki 15	3,8	170	2700	2430
Esimerkki 16	0	116	0	0
Esimerkki 17	0	38	290	
Esimerkki 18	0	50	295	70

- Esimerkin 15 tuotteen fotoaktiivisuus mitattiin myös käyttämällä xenon-lampun asemesta tavallista loisteputkityövalaisinta ilman valosuodattimia. Mitattu pinta-ala/min oli 1060.

2. $(\text{SCN})_2^-$ -anioniradikaalin muodostus

Saatujen titaanidioksidien fotoaktiivisuutta testattiin katalysoimalla niillä anionisen $(\text{SCN})_2^-$ -radikaalin muodostusta kaliumtiosyanaattiliuoksessa. 1 M KSCN-liuokseen, jonka pH oli 1, dispergoitiin titaanidioksidia 50 g/l. $(\text{SCN})_2^-$ -radikaalin syntyä ja säilymistä mitattiin ajan funktiona.

Esimerkin 8 mukaisesti valmistetulla TiO_2 :lla muodostui $(\text{SCN})_2^-$ -radikaalia ainakin 100 ps:iin asti (muodostumisen elinaika 158,9 ps) ja sitä oli jäljellä huomattavasti vielä 1 ns:ssä. Tulosten mukaan aukon siirto SCN:lle on huomattavasti tehokkaampi keksinnön mukaisella tuotteella kuin muilla tuotteilla, ja siten ne ovat fotokatalyyttisesti tehokkaampia.

Vertailuna olivat esimerkkien 16 ja 18 mukaiset tuotteet, joiden rikkipitoisuus ja ominaispinta-arvot sekä femtosekuntimittauksissa saadut $(\text{SCN})_2^-$ -radikaalin elinikäarvot poikkesivat keksinnön arvoista. Esimerkkien 16 ja 18 tuotteilla $(\text{SCN})_2^-$ -radikaali muodostui nopeasti ja alkoi sen jälkeen hävitä. Radikaalia ei juuri havaittu enää 1 ns:ssä.

3. Akvaarioveden puhdistus

Akvaarioveden sisäsuodatin irrotettiin 40 litran toiminnassa olevasta akvaariosta, joka oli seiniltään pinnoittanut selvästi levillä ja jonka puhdistus oli tarpeellinen. Suotimen suodatinpatruunat huudeltiin noin 500 ml vettä. Saatiin leväpitoinen vihreä liuos.

Otettiin tätä liuosta kolmeen 70 ml dekanterilasiin 50 ml. A-liuos oli vertailuliuos. B- ja C-liuoksiin lisättiin esimerkin 1 mukaan valmistettua TiO_2 :a 10 mg ja sekoitettiin. Liuoksia A ja B sekoitettiin 30 min. Liuosta C valotettiin 8 W elohopeapurkauslamppulla, jonka intensiteetti on n. 1100 W/cm² ja joka oli 17 cm:n etäisyydellä liuoksesta. Valotusaika oli 30 min.

Akvaarioveden kirkastuminen havaittiin C-liuoksen kohdalla, mutta ei liuosten A ja B kohdalla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä titaanidioksidia sisältävän fotokatalyytin valmistamiseksi, tunnettu siitä, että happamesta titaanioksisulfaattia sisältävästä liuoksesta, jonka lämpötila on liuoksen kiehumispisteen alapuolella, saostetaan kideytimiä lisäämällä rikki-
5 pitoinen titaanidioksidihydraattisaostuma, joka erotetaan ja jolle sen jälkeen suoritetaan lämpökäsittely kiteisen rikkipitöisen tuotteen saamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostus suoritetaan ilman emälsisäystä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostus
10 tapahtuu 70 – 100 °C:n lämpötilassa.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kideytimet ovat anataasia.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuoksesta erotettu saostuma kalsinoidaan ilmassa 200 – 500 °C:n lämpötilassa.
- 15 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että titanyylisulfaattipitoinen liuos saadaan reagoittamalla ilmeniitti ja rikkihappo, liuottamalla syntynyt sulfaatti ja poistamalla ainakin osa liuoksen raudasta pelkistyksellä ferromuotoon ja kiteytyksellä.
- 20 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostumaan lisätään kromi(III)yhdistettä ennen lämpökäsittelyä.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostumaan lisätään rautayhdistettä ennen lämpökäsittelyä.
9. Titaanidioksidia sisältävä fotokatalyytti, tunnettu siitä, että kiteisen, partikkelimuotoisen tuotteen ominaispinta on 100 – 250 m²/g ja että tuotteessa on rikkiä 1
25 – 5 %.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen fotokatalyytti, tunnettu siitä, että titaanidioksidi on anataasimuodossa.
11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-8 mukaisesti valmistetun titaanidioksidin käyttö fotokatalyyttinä orgaanisten yhdisteiden tai mikro-organismien hajotuksessa.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukaisesti valmistetun titaanidioksidin käyttö fotokatalyyttinä pinnoitusseoksessa.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee titaanidioksidia sisältävää fotokatalyyttiä sekä sen valmistusmenetelmää ja käyttöä. Happamesta titaanioksisulfaattiliuoksesta, jonka lämpötila on liuoksen kiehumispisteen alapuolella, esim. välillä $70 - 100^{\circ}\text{C}$, saostetaan kideydinten avulla ilman emäslisäystä rikkipitoinen titaanidioksidihydraattisaostuma. Saostuma erotetaan, pestään ja kalsinoidaan. Saatavan fotokatalyyttisen titaanidioksidin ominaispinta on välillä $100 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ja rikkipitoisuus $1 - 5 \%$. Katalyyttinen vaikutus on todettu asetaldehydin hajotuksessa ja anionisen $(\text{SCN})_2$ -radikaalin muodostuksessa.